Beitrag zur Kenntniss

der

Paracumarsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doctorwürde.

Der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Erlangen

vorgelegt von

Georg Eigel

aus Köln a. Rh.

Berlin.

Buchdruckerei von Gustav Koblinsky, C., Rosenthaler-Str. 61.

1887
5

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0184

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Nachstehende Untersuchung wurde im Laufe des Winter-Semesters 1886/87 und des darauffolgenden Sommer-Semesters im Berliner chemischen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Hrn. Privatdozenten Dr. W. Will, auf dessen Veranlassung dieselbe unternommen wurde, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus für die vielfache Anregung und Unterstützung, die er mir dabei hat zu Theil werden lassen. Auch meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimrath Prof. A. W. Hofmann fühle ich mich für das mir während meiner Studienzeit beständig entgegengebrachte Wohlwollen sehr verpflichtet.

Die Derivate der Ozyzimmtsäuren und diejenigen der methylirten Oxyzimmtsäuren sind sowohl im Pflanzenreiche, als auch im Thierreiche weit verbreitet. Sie finden sich meist in Form von Phenoläthern oder Glykosiden in denjenigen Familien des Pflanzenreichs, die zu gleicher Zeit ätherische Oele oder Harze enthalten. Es sind dies hauptsächlich Umbelliferen, Labiaten, Cruciferen, Aurantiaceen, Myrtaceen, Laurineen, Zingiberaceen und Abietineen.

Da nun die ätherischen Oele und Harze als Sekrete der Pflanzen abgesondert werden und demnach als Endprodukte eines, während des Lebens der Pflanzen sich abspielenden Processes zu betrachten sind, wird es wahrscheinlich, dass die Derivate der Oxyzimmtsäuren die Mittelglieder sind, zwischen den ätherischen Oelen oder deren durch Oxydation entstandenen Produkten, den Harzen, und den einfachen aldehydartigen Körpern, die bei dem Lebensvorgange der Pflanzen erzeugt werden.

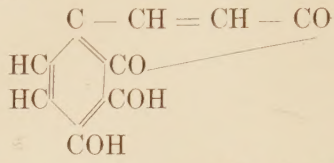
Ueber die Entstehungsweise und den Zerfall dieser Verbindungen im Organismus der Pflanzen ist man bis jetzt im Unklaren, und es bietet daher das Studium derselben ein besonderes Interesse.

Von diesen Gesichtspunkten aus mag es gerechtfertigt sein, wenn ich einen kurzen Ueberblick aller bis jetzt bekannten Oxyzimmtsäurederivate gebe.

Die Oxyzimmtsäuren kann man je nach der Anzahl der Hydroxyl-Gruppen in Monoxy-Dioxy- und Trioxyzimmtsäuren eintheilen.

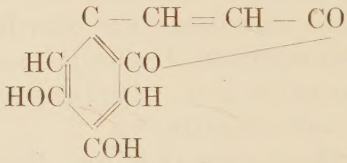
An Trioxyzimmtsäuren sind zwei derselben bis jetzt aufgefunden worden. Beide sind in Form von Glykosiden vorhanden und bilden bei deren Zersetzung die entsprechenden γ Lactone.

Das Daphnetin



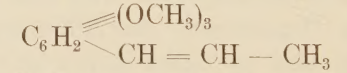
wurde aus dem von Vauquelin [1]) im weingeistigen Extrakt der Seidelbastrinde (Daphne Mezereum) aufgefundenen Glykoside, dem Daphnin, durch Zwenger [2]) beim Spalten mit verdünnten Säuren erhalten.

Das Aesculetin



ist ebenfalls durch Spalten des in der Rinde der Rosskastanie (Aesculus Hippocastanum) von Minor [3]) isolirten Glykosides, dem Aesculin, durch Zersetzen mit verdünnten Säuren von Rochleder und Schwarz [4]) dargestellt worden.

Als eine zur Trimethoxylirten Zimmtsäure nahestehende Substanz wurde kürzlich Asaron in der Wurzel von Asarum europaeum von Rizza und A. Butlerow [5]) erkannt und ihm die Konstitution



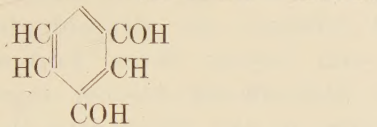
gegeben.

Ueber die Stellung der Methoxylgruppen ist noch nichts bekannt.

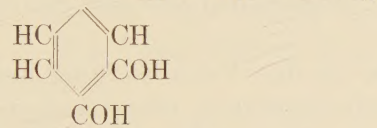
---

[1]) Annalen d. Chem. Pharm. 115, 1.
[2]) Annales de chimie 84, 174.
[3]) Archiv d. Pharm. 38, 130.
[4]) Annal. Chem. Pharm. 87, 186 u. 88, 356.
[5]) Journal d. russ. chem. Ges. 1887, 1.

Von Dioxyzimmtsäuren wurden bis jetzt beobachtet: die Umbelliferonsäure

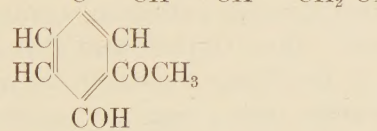


und die Kaffeesäure



Die erstere wurde nur als γ Lacton, Umbelliferon, bei der trockenen Destillation verschiedener Umbelliferenharze, besonders des Galbanumharzes von Sommer [1]) erhalten; aus dem dann Reimer und Tiemann [2]) die Umbelliferonsäure durch Erwärmen mit Kalilauge darstellten. Die Kaffeesäure gewann Hlasiwetz [3]) durch Zerlegung der Kaffeegerbsäure mit Kalilauge, wobei zu gleicher Zeit Zucker entstand.

Auch methylirte Dioxyzimmtsäuren sind aufgefunden worden. Hlasiwetz und Barth [4]) haben eine in der Meta-Stellung methylirte Kaffeesäure, die Ferulasäure, in der Asa foetida nachgewiesen. Der dieser Säure entsprechende Alcohol, der Coniferylalcohol:

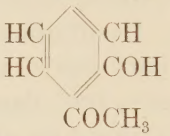


ist im Cambialsafte der Coniferenhölzer als eine Glykoseverbindung enthalten und von Tiemann [5]) ein-

[1]) Jahresber. d. Chem. 1859, 573.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 12, 994.
[3]) Annal. Chem. Pharm. 142, 221.
[4]) Annal. Chem. Pharm. 138, 64.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1127.

gehend untersucht worden. Dieses Glykosid, Coniferin, wurde von Hartig [1]) im Cambialsaft von Larix europaea entdeckt und „Laricin“ bezeichnet. Haarmann [2]) erkannte die glykosidische Natur dieser Verbindung, und bewies deren Vorkommen in allen Abies-Arten. Der diesem Alcohol zugehörige Kohlenwasserstoff wurde in dem ätherischen Oele der Blüthenknospen von Eugenia caryophyllata von Bonastre und Ettling [3]) aufgefunden und mit den Namen Eugenol belegt.

Auch eine in der Para-Stellung methylirte Kaffeesäure, die Isoferulasäure oder Hesperetinsäure



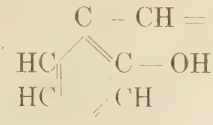
ist in Form eines Glykosides, dem Hesperidin, von Hoffmann [4]) in den unreifen Früchten der bitteren Orangen entdeckt und durch die Untersuchung von Tiemann und Will [5]) als eine Zuckerverbindung des Phloroglucinesters der Hesperetinsäure erkannt worden. Will [6]) zeigte vor Kurzem, dass die hier vorliegende Zuckerart ein Gemenge von Isodulcit und Traubenzucker sei.

Die Monoxyzimmtsäuren, welche im aromatischen Kern eine Hydroxylgruppe enthalten, werden auch Cumarsäuren genannt. Ihre Ortho- und Para-Verbindungen sind bis jetzt in der Natur beobachtet worden; die Meta-Verbindung wurde bisher nur auf syethetischem Wege erhalten.

---

[1]) Jahrbuch f. Förster 1861. 1, 263.
[2]) Inaugural-Dissert. Berlin 1872.
[3]) Annal. Chem. Pharm. 9, 68.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 10, 686.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 14, 946.
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1186.

Die Orthocumarsäure



wies Zwenger [1])

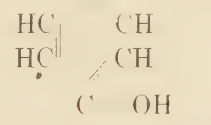
neben ihrem γ Lacton, dem Cumarin und der gesättigten Säure, der Melitotsäure im Steinklee (Melilotus officinalis) nach. Sie wurde ausserdem noch von Gobley [2]) in den Fahamblättern (von Angraecum fragrans) aufgefunden.

Viel verbreiteter ist jedoch das γ Lacton der Orthocumarsäure, das Cumarin, welches leicht durch seinen intensiven Geruch zu erkennen ist. Es wurde von Kossmann [3]) im Waldmeister (Asperula odorata), von Bleibtreu [4]) im Ruchgrase (Anthoxanthum odoratum) und von Boullay und Boutron [5]) in den Tonkabohnen (den Samen von Dipterix odorata) aufgefunden.

Während die Orthocumarsäure als freie Säure oder als ihr Anhydrid in den Pflanzen beobachtet wurde, fand man die Paracumarsäure bis jetzt nur als Derivat, welches entweder glykosidischer oder ätherartiger Natur zu sein scheint.

Eine Entstehung der

Paracumarsäure



wurde 1865 von Hlasiwetz [6]) aus Aloë (einem durch

[1]) Annal. Chem. Pharm. 8, 30.
[2]) Annal. Chem. Pharm. 76, 354.
[3]) Annal. Chem. Pharm. 52, 387.
[4]) Annal. Chem. Pharm. 59, 197.
[5]) Berzelius Jahresberichte 7, 237.
[6]) Annal. Chem. Pharm. 136, 31.

Auskochen verschiedener Aloearten, besonders den Capaloe-Arten gewonnenen, eingedickten Safte) beim Kochen derselben mit verdünnter Schwefelsäure entdeckt. Ganz dasselbe Verhalten zeigt nach Rochleder[1]) die Aloë beim Kochen mit verdünnter Natronlauge. Dass die Paracumarsäure nicht als solche in der Aloë enthalten ist, bewies Hlasiwetz dadurch, dass er eine wässrige Aloëlösung mit Aether ausschüttelte, wobei nur wenig eines gelben Harzes in Lösung ging, während die mit verdünnter Schwefelsäure behandelte Aloëlösung an Aether Paracumarsäure abgab. Auf dieses Verhalten gestützt, glaubte Hlasiwetz annehmen zu müssen, dass die Säure in Form eines Glykosides in der Aloë enthalten sei. Bis jetzt ist es jedoch nicht gelungen, dieses Glykosid aus der Aloë darzustellen. Jobst und Hesse[2]) erhielten bei der Einwirkung von Kalilauge auf Paracotoin, einem Glykoside der sogenannten falschen Cotorinde, eine Monoxyzimmtsäure, die sich mit der aus Aloë dargestellten Paracumarsäure als identisch erwies. Von besonderem Interesse ist das Vorkommen eines Amidoderivates der Hydroparacumarsäure, des Tyrosins, im thierischen Organismus, welches jedoch erst durch Fäulniss der Eiweissstoffe entsteht. Dieser von Schultze und Barbieri[3]) näher studirte Zerfall der Albuminate durch Fäulnissfermente ist analog der Zersetzung der Glykoside oder Aetherarten durch Säuren, Alkalien oder Gährungsfermente, so dass man vielleicht Analogien ihrer Zusammensetzung ziehen könnte, die für die theoretische Betrachtung der Constitution der Eiweisskörper verwerthet werden dürften.

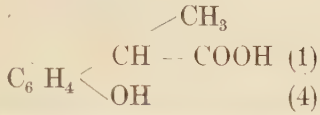
Eine der Hydroparacumarsäure isomere Säure wurde von Hlasiwetz[4]) durch Zersetzung eines in der

[1]) Annal. Chem. Pharm. 136, 35.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 10, 249.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 11, 710.
[4]) Jahresbericht f. Chemie 1855, 700.

Apfelwurzelrinde enthaltenen Glykosides, des Phloridzins, dargestellt

Dieselbe

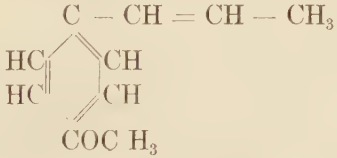
Phloretinsäure



ist als eine Paroxyhydratropasäure zu bezeichnen.

W. Will [1]) zeigte in einer neueren Untersuchung über Naringin, ein Glykosid, welches in den Blüthen von Citrus decumana aufgefunden wurde, dass dasselbe eine Isodulcit-Verbindung des Phloroglucinesters der Naringeninsäure ist und wies in der betreffenden Arbeit die Identität des letzteren mit der Paracumarsäure nach.

Bemerkenswerth ist noch das Vorkommen eines methoxylirten Kohlenwasserstoffs dieser Reihe, des Anethols,



im Anisoel, welcher sich zur Paracumarsäure verhält, wie Eugenol zur Kaffeesäure. Dasselbe kann auch nach Perkin [2]) künstlich durch Erhitzen von Paramethyloxyphenylcrotonsäure erhalten werden, wobei sich Kohlensäure abspaltet.

Durch die Güte des Herrn Dr. Will gelangte ich in den Besitz einer grösseren Menge von Naringin, für welche ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank abstatten möchte. Somit war ich im Stande, den von ihm angestellten Vergleich der Paracumarsäure mit der Naringeninsäure noch etwas weiter zu verfolgen und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1311 u. 20, 294.

[2]) Zeitschrift f. Chemie 1877, 382.

stellte zu diesem Zwecke noch einige Derivate der Naringeninsäure dar.

Bei der Zersetzung des Naringins befolgte ich genau die von Will [1]) angegebenen Vorschriften. Die Spaltung des Naringins durch Erwärmen mit 2 procentiger Schwefelsäure verläuft glatt, und es scheidet sich Naringenin als Krystallmasse aus, während Isodulcit in Lösung bleibt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde das Naringenin rein erhalten und dessen Zerlegung durch Einwirkung von 10 Theilen 40 procentiger Kalilauge bewirkt. Nach sechsstündigem Siedem am Rückflusskühler ist die Spaltung vollständig erfolgt. Man verdünnt alsdann mit dem doppelten Volumen Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, wodurch sich die Naringeninsäure krystallinisch ausscheidet. Da dieselbe im Wasser ziemlich löslich ist, so lässt man die Flüssigkeit einen Tag lang in der Kälte stehen. Die Säure scheidet sich dann fast vollständig ab, und im Filtrat befindet sich Phloroglucin.

Bei der Darstellung einer grösseren Menge der Naringeninsäure gelangte ich gleichzeitig zu solchen des Phloroglucins. Die Identität dieses Körpers war bis dahin nur durch Ueberführung in die Phloroglucinmonocarbonsäure erwiesen. Es schien mir von Interesse, dieses Produkt rein darzustellen und zu analysiren. Zu diesem Zwecke wurde das saure Filtrat mit frisch gefälltem reinen kohlensauren Baryt digerirt, die Lösung mit Kochsalz gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Auf diese Weise ging fast die ganze Menge des Phloroglucins in die ätherische Lösung. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Thierkohle digerirt. Das alsdann fast farblose Filtrat lieferte beim Verdunsten das Phloroglucin in nur wenig gefärbten Krystallen, die bei langsamem Erhitzen bei 209°, bei raschem Erhitzen jedoch bei 217°

[1]) loc. cit.

schmolzen, eine Erscheinung, die von Baeyer[1]) bestätigt wird.

Es hat die Zusammensetzung

$$C_6 H_6 O_3 + 2 H_2O$$

Analyse.

Wasserbestimmung

1,5607 gr. lufttrockne Substanz gaben bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet 0,3500 gr. Wasser ab.

Berechnet für $C_6 H_6 O_3 + 2 H_2 O$:		Gefunden:
$H_2 O$ =	22,22 %	22,41 %

Elementaranalyse.

0,2320 gr. wasserfreie Substanzgaben
0,4858 gr. Kohlensäure und
0,1098 gr. Wasser.

Berechnet für $C_6 H_6 O_3$:			Gefunden:
C_6	72	57,14	57,11 %
H_6	6	4,76	5,00 „
O_3	48	38,10	— „
	126	100,00.	

Aus diesem reinen Phloroglucin wurde die entsprechende Monocarbonsäure nach der von Albrecht und Will[1]) angegebenen Vorschrift durch kurzes Sieden von Phloroglucin mit einer konzentrirten wässrigen Kaliumbicarbonatlösung dargestellt. Es resultirt das Kaliumsalz der Phloroglucinmonocarbonsäure. Die Säure kann daraus durch Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen werden. Durch langsames Verdunsten desselben resultirt die Säure in prachtvollen Krystallen. Die Analyse der lufttrocknen Säure ergab die Formel $C_7 H_6 O_5 + H_2 O$

0,2350 gr. Substanz lieferten
0,3863 gr. Kohlensäure und
0,0947 gr. Wasser.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2186.
[2]) Inaug.-Dissert. Berl. 1884 und Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1323.

Berechnet für $C_7 H_6 O_5 + H_2 O$:			Gefunden:
C_7	84	44,68	44,49 %
H_8	8	4,16	4,48 „
O_6	96	51,06	— „
	188	100,00	

Die bei der Zersetzung des Naringenins erhaltene Naringeninsäure ist nur wenig gefärbt und enthält noch Spuren von Phloroglucin und unzersetztem Naringin. Um sie zu reinigen, wurde eine wässrige Lösung von Natriumbicarbonat zugefügt und das Filtrat mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Es resultirte ein rein weisser Niederschlag, der nach einigem Stehen in der Kälte auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zeigte sich die schon von Will angegebene Thatsache, dass zwei verschiedene Krystallformen vorlagen, welche zwei Säuren von verschiedenem Wassergehalt entsprachen. Die eine bildete lange farblose Nadeln, während die andere zu Würfeln vereinigte derbe Krystalle darstellte. Die erste Modifikation wurde ausschliesslich erhalten, wenn man eine mässig warme verdünnte, wässrige Lösung langsam erkalten liess. Diese Nadeln waren die wasserhaltige Säure und schmolzen ebenso, wie die wasserfreie Säure bei 207°.

Analyse.

Wasserbestimmung

0.1893 gr. lufttrockene Substanz lieferten bei 100° getrocknet 0,0185 gr. Wasser.

Berechnet für $C_9 H_8 O_3 + H_2 O$.		Gefunden:
$H_2 O$ =	9,9 %	9,77 %

Um ein analoges Verhalten der Paracumarsäure nachzuweisen, ferner um die Derivate der Naringeninsäure mit denen der Paracumarsäure vergleichen zu können, stellte ich die letztere nach allen bis jetzt zur Gewinnung derselben bekannten Methoden dar, indem

ich dabei gleichzeitig noch besonderen Werth auf die Bestimmung der Ausbeute legte.

Darstellung der Paracumarsäure aus Aloë.

Die Darstellung der Paracumarsäure aus Aloë geschieht nach Hlasiwetz[1]) durch ein- bis zweistündiges Kochen von Aloë mit der doppelten Menge Wasser und dem zehnten Theil konzentrirter Schwefelsäure. Nach dem Erkalten wird die wässrige Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Harze durch Abgiessen befreit und mit Aether ausgeschüttelt. Dieses Verfahren änderte er späterhin ab, indem er zunächst den grössten Theil des Harzes durch Zusatz von Bleizucker entfernte, das Filtrat mit Schwefelsäure entbleite, dann erst die nunmehr helle Flüssigkeit mit der nöthigen Menge Schwefelsäure kochte und nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Aether ausschüttelte. Die ätherische Lösung liefert beim Verdunsten Paracumarsäure, welche jedoch noch stark mit einem wasserlöslichen Harze verunreinigt ist. Als Ausbeute an diesem Rohprodukt giebt Hlasiwetz 1 Prozent an.

Er reinigte dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und zuletzt nach Entfärbung mittelst Thierkohle aus heissem Wasser.

Es gelang mir, durch eine Änderung des Verfahrens zu wesentlich grösseren Mengen der Paracumarsäure zu gelangen. Danach wurden je 2,5 Kilo Aloë mit 5 Kilo Wasser und 400 gr. konzentrirter Schwefelsäure zwei Stunden in einer Schaale in lebhaftem Sieden erhalten unter Ersatz des verdunstenden Wassers. Die Kolatur setzte nach dem Erkalten eine grosse Menge eines pechartigen Harzes ab. Die wässrige Flüssigkeit wurde dekantirt und der Rückstand nochmals mit 2 Kilo Wasser ausgekocht. Die nach dem Erkalten vereinigten Kolaturen, gegen 6 Kilo, wurden alsdann auf den dritten Theil eingedampft und nach dem Erkalten mit Äther

[1]) Annal. Chem. Pharm. 136, 31.

ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb die Paracumarsäure in gelben mit wenig Harz verunreinigten Krystallen. Die Ausbeute dieses Rohproduktes betrug 37.5 gr., also 1.5% der angewandten Aloë. Die so dargestellte Säure wurde mittelst reinem kohlensaurem Baryt in das wasserlösliche Barytsalz verwandelt, diese Lösung durch Thierkohle entfärbt und durch Salzsäure zersetzt. Die nach dem Erkalten durch Filtration gesammelte Säure lieferte nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Wasser 33.0 gr. Sie ist nur noch schwach gelblich gefärbt, zeigt die bei der Naringeninsäure beobachtete Eigenschaft, aus verdünnter Lösung beim langsamen Abkühlen in langen Nadeln, aus konzentrirter Lösung in derben Warzen zu krystallisiren und schmilzt bei 206°.

Die zur Gewinnung der Paracumarsäure angewandte Aloë war die gewöhnliche Cap-Aloë. Obige Versuche wurden mit einigen anderen Aloësorten wiederholt.

Socotrina-Aloë, von Gehe u. Cp. als echt bezogen, lieferte keine wesentlich grössere Mengen Paracumarsäure, während Barbadoes-Aloë gegen 1.8% an Rohprodukt der Säure ergab.

Synthetische Darstellung der Paracumarsäure aus Paroxybenzaldehyd.

Die Synthese der Zimmtsäure mit Benzaldehyd nach Perkin übertrugen Tiemann und Herzfeld[1]) auf Oxybenzaldehyde und gelangten so zum Cumarin und zur Paracumarsäure.

Diese Condensation bewirkten sie in der Weise, dass 8 Theile des Natriumsalzes des Paroxybenzaldehydes mit 5 Theilen entwässertem essigsaurem Natrium und 20 Theilen Essigsäureanhydrid einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt wurden. Durch Behandeln mit Wasser gelangten sie zur Acetylparacumarsäure, die durch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 10, 65.

Erwärmen mit Kalilauge zersetzt wurde. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich alsdann die bei 206° schmelzende Paracumarsäure aus. Eine Angabe in Betreff der Ausbeute ist nicht vorhanden. Diese synthetische Darstellung wiederholte ich und fand, dass die Ausbeute dabei nur 25% des angewandten Paroxybenzaldehyds betrug. Eine viel beträchtlichere Menge, nämlich 70% des angewandten Aldehyds erhielt ich durch zwölfstündiges Erhitzen von 5 Theilen Paroxybenzaldehyd mit 8 Theilen entwässertem essigsaurem Natrium und 10 Theilen Essigsäureanhydrid in einem geschlossenen Rohr auf 175°. Der ganze Rohrinhalt wurde alsdann einige Zeit mit Kalilauge gekocht und die Paracumarsäure durch Salzsäure abgeschieden. Vom beigemengten Aldehyd wurde sie durch Lösen in Aether und Ausschütteln mit einer wässrigen Natriumbisulfit-Lösung getrennt. Der Schmelzpunkt der einmal umkrystallisirten Säure betrug 206°. Eine Ausbeute von 52% des Paroxybenzalhydes wurde erhalten durch 24-stündiges Erhitzen obigen Gemenges im Paraffinbade auf 120—130°. Nach meinen Erfahrungen ist somit die Condensation im geschlossenen Rohr vorzuziehen.

Bildung der Paracumarsäure aus Paradiazozimmtsäure.

Diese wurde von Gabriel[1]) beim Erwärmen der Paradiazozimmtsäure mit Wasser beobachtet. Die Darstellung der Paracumarsäure nach dieser Methode ist jedoch eine wenig einladende; auch ist es schwierig zu grösseren Mengen zu gelangen, da zur Erzielung guter Ausbeuten nur je 1,0 gr. Amidozimmtsäure in die Diazo-Verbindung übergeführt werden soll, wie schon Gabriel angiebt. Trotzdem stellte ich die Paracumarsäure auch nach dieser Methode dar. Die gewonnene Säure wurde durch Überführung in das Barytsalz gereinigt.

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 12. 2301.

Der Schmelzpunkt betrug nach dem Umkrystallisiren 206°. Die Ausbeuten waren unbefriedigend.

An dieses Studium der Methoden der Darstellung der Paracumarsäure reihte ich andere, welche die Prüfung der Methoden zur Gewinnung der methylirten Derivate zum Zwecke hatten.

Methylparacumarsäure

$$C_6H_4 \begin{cases} CH = CH - COOH & (1) \\ OCH_3 & (4) \end{cases}$$

wurde noch nicht in der Natur aufgefunden. Perkin [1]) stellte dieselbe zuerst durch Condensation aus Anisaldehyd, essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 175° dar. Auch hier fehlt jegliche Angabe der Ausbeuten und der Mengenverhältnisse.

Durch zwölfstündiges Erhitzen von
10 Theilen Anisaldehyd
5 „ geschmolzenem essigsaurem Natrium und
15 „ Esssigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 175—180° wurden 5,6 gr. Methylparacumarsäure erhalten, was einer Ausbeute von 56 Prozent des angewandten Anisaldelhyds entsprach. Wurden jedoch gleiche Theile Anisaldehyd und essigsaures Natrium mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid ebenso condensirt, so betrug die Ausbeute 7,0 gr. Methylparacumarsäure, d. s. 70 Prozent des Anisaldehyds. Die Methylparacumarsäure wurde stets so gewonnen, dass man den Röhreninhalt mit einem Überschuss von kohlensaurem Natrium und wenig Wasser verrieb, den noch vorhandenen Anisaldehyd durch einen Wasserdampfstrom entfernte, den erkalteten Rückstand filtrirte und die letzten Spuren von Anisaldehyd durch Ausschütteln mit Äther entfernte. Die durch gelindes Erwärmen vom Äther befreite Flüssigkeit ergab auf Zusatz von Salzsäure

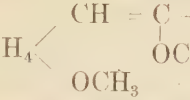
[1]) Jahresbericht f. Chemie 1877. 792.

die Methylparacumarsäure als rein weissen Niederschlag. Aus Alkohol umkrystallisirt schmolz dieselbe bei 169°.

Während ich noch mit dieser Arbeit beschäftigt war, veröffentlichte Valentini[1]) die Beobachtung einer weiteren Bildung der Methylparacumarsäure. Derselbe wies ihre Entstehung bei der Condensation von Anisaldehyd mit phenolglycolsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid nach.

Als Hauptprodukt bildet sich

Paroxymethyl-α-oxyphenylzimmtsäure



(1) (4)

Die beiden Säuren werden durch Auskochen mit verdünntem Alkohol getrennt, wodurch die Methylparacumarsäure entfernt wird und die α-oxyhenylirte Säure zurückbleibt.

Die mit der Methylparacumarsäure identische Methylnaringeninsäure wurde von Will[2]) durch Verseifen des aus der Naringeninsäure mit Jodmethyl und Ätzkali gewonnenen neutralen Aethers dargestellt.

Die Methylirung der Naringeninsäure am Rückflusskühler ist eine recht umständliche Arbeit. Erst nach zehnmaliger Wiederholung der Operation wurden 70 pCt. des neutralen Äthers erhalten. Es musste ausserdem stets der erhaltene Äther entfernt werden, ehe man zu einer Wiederholung der Methylirung schritt. Dieses umständliche Verfahren wurde dadurch vereinfacht, dass man ein Mol. (11.0 Theile) Naringeninsäure mit 2 Mol. Ätzkali (5.6 Theile) und 2 Mol. Jodmethyl (14.2 Theile) mit wenig Methylalkohol eine Stunde auf 140° erhitzte; alsdann betrug die Ausbeute 72% der angewandten Naringeninsäure. Dieser neutrale Äther lieferte beim Verseifen mit Ätzkali und Übersättigen mit Salzsäure quantitative Ausbeuten von Methylnaringeninsäure.

[1]) Gazetta chim. ital, 16, 1886, 424.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 300.

Wurde an Stelle von Naringeninsäure die aus Aloë dargestellte Paracumarsäure methylirt, so entstand annähernd dieselbe Menge von Methylparacumarsäuremethyläther

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH = CH - COOCH_3 & (1) \\ OCH_3 & (4) \end{matrix}$$

welcher beim Verseifen Methylparacumarsäure

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH = CH - COOH & (1) \\ OCH_3 & (4) \end{matrix}$$

lieferte, die nach dem Umkystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 169° schmolz.

Analyse der Methylnaringeninsäure

I. 0,2331 gr. Substanz gaben
0,5767 gr. Kohlensäure und
0,1260 gr. Wasser,
II. 0,2118 gr. Substanz lieferten
0,5225 gr. Kohlensäure und
0,1145 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$:			Gefunden:		
C_{10}	120	67,40	I. 67,47	II. 67,28	pCt.
H_{10}	10	5,62	6,00	5.99	„
O_3	48	26,98	—	—	„
	178	100.00.			

Natriumsalz der Methylnaringeninsäure.

Wurde der neutrale Methylnaringeninsäuremethyläther mit Natronlauge verseift, so schied sich das ziemlich schwer lösliche Natriumsalz der Methylnaringeninsäure ab, welches durch Absaugen und Waschen mit wenig Wasser rein erhalten wurde. Das luftrockene Salz enthält kein Krystallwasser und entspricht der Formel

$$C_{10}H_9O_3Na.$$

Analyse.

0,4514 gr. Methylnaringeninsaures Natrium wurden unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure verascht und nach dem Verdampfen der letzteren mit einem Körnchen Ammoniumcarbonat geglüht. Es resultirte

0,1638 gr. Natriumsulfat, welche einem Gehalt von 11,76% Natrium entsprechen. Der Gehalt des Natriums in obiger Formel entspricht 11,5%.

Aus der Methylparacumarsäure stellte Perkin[1]) durch Einwirkung von Natriumamalgam die entsprechende Hydrosäure dar, die als eine Methylparoxyphenylpropionsäure bezeichnet werden kann. Er erhielt dieselbe aus kochendem Wasser in federartigen bei 101° schmelzenden Krystallen.

Die entsprechende

Hydromethylnaringeninsäure

entstand ebenso, durch Einwirkung von Natriumamalgam im Ueberschuss auf eine alkoholische Lösung der Methylnaringeninsäure. Die Reaktion wurde durch Erwärmen unterstützt. Nach zwölfstündigem Stehen und Abdunsten des Alcohols unter Wasserzusatz wurde mit verdünnter Sohwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand der Aetherlösung lieferte, aus Wasser umkrystallisirt, prachtvolle federartige Krystalle, die bei 101,5° schmolzen. Dieselben zeigten eine geringe Färbung und wurden durch Überführung in ihr Natriumsalz rein weiss erhalten. Diese Säure krystallisirte alsdann nicht mehr in federartigen Krystallen, sondern in langen weissen Nadeln, die bei 102° schmolzen. Meine Vermuthung, dass vielleicht die eine dieser Krystallformen eine wasserhaltige Säure darstellt, hat sich nicht bestätigt. Beide Formen entsprechen einer wasserfreien Säure, und ich kann die beiden Krystallformen nur einer geringen Verunreinigung zuschreiben. Ausserdem muss ich noch bemerken, dass die zum Vergleiche aus Paracumarsäure dargestellte Hydromethylparacumarsäure nur in den bei 101,5° schmelzenden federartigen Krystallen erhalten werden konnte.

Analyse der Hydromethylnaringeninsäure.

0,2358 gr. Substanz lieferten

[1]) Jahresbericht f. Chemie 1877, 792.

0,5760 gr. Kohlensäure und
0,1476 gr. Wasser.

	Berechnet für $C_{10} H_{12} O_3$:		Gefunden:
C_{10}	120	66,67	66,62 pCt.
H_{12}	12	6,67	6,95 „
O_3	48	22,66	—
	180	100,00.	

Zur weiteren Identifizirung der Säure stellte ich einige Salze dar.

Silbersalz der Hydromethylnaringeninsäure.

Dasselbe wurde als weisser Niederschlag erhalten durch Auflösen der Säure in Ammoniak, Verdampfen eines Ueberschusses des letzteren und Fällen mit Silbernitratlösung. Das erhaltene Silbersalz ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, dagegen schwer löslich in heissem Wasser. Es konnte aus heisser wässriger Lösung in kleinen Nadeln erhalten werden. Das lufttrockne Salz ist lichtbeständig und enthält kein Krystallwasser.

Silberbestimmung.

0,4542 gr. Silbersalz gaben geglüht
0,1706 gr. metallisches Silber.

Berechnet für $C_{10} H_{11} AgO_3$:	Gefunden:
Ag = 37,63%	37,56%

Baryumsalz der Hydromethylnaringeninsäure.

Wird kohlensaurer Baryt mit einer heissen wässrigen Lösung der Säure gekocht, so lange noch Kohlensäure entweicht, so entsteht eine wässrige Lösung von hydromethylnaringeninsaurem Baryt, die, eingedampft, beim Erkalten würfelförmige Krystalle liefert.

Dieselben sind zusammengesetzt nach der Formel:

$$(C_{10} H_{11} O_3)_2 Ba + 2 H_2O.$$

Wasserbestimmung.

0,7717 gr. lufttrockne Substanz gaben beim Trocknen auf 100°
0,0504 gr. Wasser ab.

Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba + 2H_2O$: $H_2O = 7{,}27\%$ Gefunden: $6{,}99\%$

ferner gaben

0.7213 gr. wasserfreie Substanz 0.3392 gr. $BaSO_4$, welche einem Gehalt von 27.65% Baryum entsprechen, während obige Formel 27.68% Baryum verlangt.

Um zu dem Methyläther dieser Hydromethylnaringeninsäure

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 - CH_2\ COOC\ H_3\ (1) \\ OCH_3 \qquad\qquad\qquad (4) \end{matrix}$$

zu gelangen, wurden mehrere Versuche angestellt. Eine direkte Methylirung der Säure durch Salzsäure in methylalkoholischer Lösung ergab nur geringe Mengen des neutralen Aethers, ebensowenig führte ein Versuch, den ungesättigten neutralen Aether durch Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur in die gesättigte Verbindung überzuführen, zum Ziel, da bei der Einwirkung von Natriumamalgam die Hauptmenge des Aethers verseift wurde. Quantitative Ausbeuten wurden durch Methylirung der Hydronaringeninsäure erhalten.

Zu diesem Zweck wurden

1 Mol. (3 Theile) Hydronaringeninsäure

mit 2 Mol. (2 Theile) Aetzkali und

2 Mol. (3,5 Theile) Jodmethyl unter Zusatz von wenig Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde auf 140° erhitzt.

Der Rohrinhalt wurde auf dem Wasserbade unter Zusatz von Wasser vom Methylalkohol befreit; es schied sich dabei ein Oel aus. Die ganze Flüssigkeit wurde im Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Schicht abgetrennt und wiederholt mit stark verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten ein Oel, welches, da es nicht gelang, dasselbe krystallisirt zu erhalten, der fraktionirten Destillation unterworfen wurde. Die Hauptmenge ging dabei zwischen 265—270° über. Durch Abkühlen dieser Fraktion auf 0° erstarrte sie sofort zu

einer strahligen Krystallmasse. Der Schmelzpunkt der Krystalle betrug 38°.

Eine Analyse ergab die Reinheit dieses Aethers.

0,2745 gr. Substanz lieferten
0,6837 gr. Kohlensäure und
0,1856 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$:			Gefunden:
C_{11}	132	68,04	67,96 pCt.
H_{14}	14	7,22	7,51 „
O_3	48	24,74	— „
	194	100,00.	

Der diesem Aether entsprechende Hydromethylparacumarsäuremethyläther war noch nicht dargestellt, so dass ich denselben zum Vergleiche des obigen Aethers gewinnen musste. Ich erhielt ihn genau nach obiger Vorschrift aus Hydromethylparacumarsäure und fand sowohl Siedepunkt, wie Schmelzpunkt übereinstimmend.

Die Identität der Naringeninsäure mit der Paracumarsäure giebt sich also auch durch die Übereinstimmung der beiden vorher beschriebenen Verbindungen zu erkennen.

Bei dem Vergleiche der Derivate beider Säuren fand ich, dass die Einwirkung von Brom auf Paracumarsäure noch nicht studirt war, während die Bromprodukte der Derivate der Orthocumarsäure und dessen γ. Lactons, des Cumarins, eingehend von Perkin[1]) untersucht waren. Um eine vergleichende Übersicht der Einwirkung von Brom auf Ortho- und Paracumarsäure, sowie deren Derivate zu gewinnen, führe ich nunmehr kurz die von Perkin erhaltenen Resultate an.

Perkin fand, dass Cumarin in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff ein Molekül Brom addirt und ein Dibromid bildet

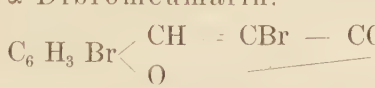
$$C_6H_4 \begin{cases} CHBr - CHBr - CO & (1) \\ O\text{———————} & (2) \end{cases}$$

[1]) Chem. Soc. Journal 1870, 368.

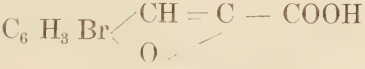
Durch kalte alkoholische Kalilauge entsteht daraus ein α Bromcumarin und beim Erwärmen mit wässriger Kalilauge Cumarilsäure

Wird das Baryumsalz dieser Säure trocken destillirt, so entsteht ein Styrol, Cumaron genannt, welches wiederum fähig ist, ein Molekül Brom zu addiren.

Bei Gegenwart von Jod entsteht aus Cumarin und Brom ein α Dibromcumarin.

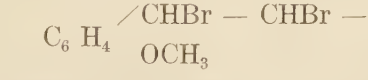


welches durch alkoholische Kalilauge in Bromcumarilsäure



übergeht. Zu einem β Dibromcumarin gelangte Perkin durch Condensation von Dibromsalicylaldehyd mit essigsaurem Natrium und Essigsäurenanhydrid.

Auch die Einwirkung von Brom auf Methylorthocumarsäure untersuchte Perkin[1]). Wird die berechnete Menge von Brom (1 Mol.) zu einer Lösung von Methylorthocumarsäure in Schwefelkohlenstoff gebracht, so entsteht Dibrommethylorthocumarsäure



Diese Säure ist nicht sehr beständig und zersetzt sich schon bei 100°.

50 prozentige kalte Kalilauge führt sie unter Verlust von 1 Mol. Bromwasserstoff in

1) Transactions of the chem. soc. 39, 416.

Methylbromcumarinsäure

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH - CBr - COOH \\ OCH_3 \end{matrix}$$

über, die beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge noch 1 Mol. Bromwasserstoff verliert und in

Methylcumarilsäure

$$C_6H_4 \begin{matrix} C = C - COOH \\ OCH_3 \end{matrix}$$

übergeht. Wirkt Brom im Überschuss auf Methylorthocumarsäure ein, so entsteht eine

Tribrommethylorthocumarsäure

$$C_6H_3Br \begin{matrix} CHBr \quad CHBr \quad COOH \\ OCH_3 \end{matrix}$$

die mit 50% Kalilauge erwärmt eine

Brommethylcumarilsäure

$$C_6H_3Br \begin{matrix} CH = C - COOH \\ OCH_3 \end{matrix}$$

entstehen lässt. Durch Erwärmen mit einer Lösung von essigsaurem Natrium entsteht jedoch unter Verlust von Kohlensäure

Dibromorthovinylanisoel.

$$C_6H_3Br \begin{matrix} CH - CHBr \\ OCH_3 \end{matrix}$$

Die nun folgende Untersuchung zeigt, dass die Einwirkung von Brom auf Paracumarsäure und Methylparacumarsäure wesentlich in demselben Sinne verläuft; jedoch zeigen die erhaltenen Bromprodukte ein verschiedenes Verhalten gegen Aetzkali.

Einwirkung von Brom auf Paracumarsäure.

Eine Dibromparacumarsäure konnte trotz mannigfach veränderten Versuchsbedingungen nicht erhalten werden. Als Grund dieser Thatsache wurde die äusserst geringe Beständigkeit dieser Säure erkannt.

Die wasserfreie Paracumarsäure ist nur in geringen Spuren in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform

löslich. Es wurde deshalb die Bromirung durch Anreiben der Säure mittelst einer dieser Flüssigkeiten und Zusatz der berechneten Menge Brom (1 Mol.) versucht. Das gebildete Bromprodukt löste sich nunmehr auf. Wurde das Lösungsmittel darauf in Vacuum verdunstet, so trat stets eine Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein, und es hinterblieb ein schmieriges Produkt. In einer Lösung von absolutem Aether wurde ein Molekül Brom addirt, und es konnten durch Abblasen des Lösungsmittels mit Hülfe eines Luftstromes farblose Krystalle erhalten werden, die wohl ein Dibromadditionsprodukt sein konnten. Sie schmolzen bei 97—101° und gaben beim Trocknen fortwährend Bromwasserstoff ab.

Eine Brombestimmung zeigte, dass beim Trocknen eine Zersetzung der Säure eingetreten war. Die Brombestimmung ergab 14,93 % Brom, während die Formel

$$C_6H_4 \begin{cases} CHBr - CHBr - COOH \\ OH \end{cases}$$

einen Gehalt von 49,38 % Brom verlangt und die Formel

$$C_6H_4 \begin{cases} CH = CBr - COOH \\ OH \end{cases}$$

einem solchen von 32,92 % Brom entspricht.

Zu einem besseren Resultate gelangt man unter Anwendung von Brom im Ueberschuss auf Paracumarsäure, dabei entsteht unter Bromwasserstoffentwickelung eine

Tribromparacumarsäure

$$C_6H_3Br \begin{matrix} CHBr - CHBr - COOH \\ OH \end{matrix}$$

Dieselbe wurde auf verschiedene Weise erhalten.

Nach der einen Methode wurde trockne Paracumarsäure in Eisessig gelöst und mit einem Ueberschuss von Brom versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade entwickelte sich alsdann Bromwasserstoff, und beim Erkalten schieden sich gelbliche Krystalle aus, die nach dem Absaugen von der Mutterlauge und nach dem Waschen mit Eisessig nur noch wenig gefärbt waren. Durch Um-

krystallisiren aus Eisessig wurden sie rein weiss. Ueber Aetzkali und schliesslich über conc. Schwefelsäure getrocknet schmolzen die Krystalle bei 187°. Ein Versuch, die Bromirung in absolutem Aether vorzunehmen, gelang nicht, da sich das gebildete Produkt stets beim Verdunsten unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzte. Einen andern Verlauf nahm jedoch die Reaktion, wenn die wasserfreie Paracumarsäure in wenig absolutem Aether gelöst wurde und auf dieselbe Brom, in Chloroform gelöst, im Ueberschusse einwirkte. Wird alsdann die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, so verdunstet zunächst der Aether und beim Erkalten scheidet sich die in Chloroform schwerer lösliche Säure aus. Durch Absaugen und Abwaschen mit wenig Chloroform wurde sie weiss und durch Umkrystallisiren aus demselben in Nadeln erhalten, die bei 188° schmolzen. Beide Säuren wurden analysirt.

Analyse I der aus Eisessig dargestellten Säure.

0,3560 gr. Substanz gaben
0,3453 „ Kohlensäure und
0,0710 „ Wasser;
0,3524 „ Substanz lieferten
0,4970 „ Bromsilber.

Analyse II der aus Chloroform dargestellten Säure.

0,2532 gr. Substanz lieferten
0,2484 „ Kohlensäure und
0,0456 „ Wasser;
0,2970 „ Substanz ergaben
0,4158 „ Bromsilber.

Berechnet für $C_9 H_7 Br_3 O_3$:			Gefunden: I.	II.
C_9	108	26,80	26,45	26,75 %
H_7	7	1,76	2,22	2,00 „
Br_3	240	59,55	60,01	59,54 „
O_3	48	11,89	—	— „
	403	100,00		

Wird Tribromparacumarsäure mit einer alkoholischen Aetzkalilösung übergossen, so findet eine heftige

Reaktion statt, wobei unter Abscheidung von Bromkalium sich die Flüssigkeit roth färbt. Verdünnt man nun mit demselben Volumen Wasser und neutralisirt nach dem Erkalten mit Salzsäure, so scheiden sich nach kurzer Zeit lange Nadeln ab, die die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Dieselben sind ein wenig gefärbt, werden jedoch bei einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein weiss und schmelzen bei 108 °. Sie sind zu betrachten als ein

Tribromparavinylphenol

$$C_6H_3Br\begin{cases}CHBr - CH_2Br\\OH\end{cases}$$

Analyse.

0.2550 gr. Substanz gaben
0.2492 „ Kohlensäure und
0,0404 „ Wasser;
0.2792 „ Substanz lieferten
0.4388 „ Bromsilber.

Berechnet für $C_8H_7Br_3O$:			Gefunden:
C_8	96	26,74	26,65 %
H_7	7	1,95	1,77 „
Br_3	240	66,85	66,87 „
O	16	4,46	—
	359	100,00	

Dieselbe Substanz konnte noch bequemer erhalten werden, indem man direkt Brom auf trockne Paracumarsäure unter Verreiben in einem Mörser einwirken liess und das Produkt mit alkoholischer Kalilauge, wie oben beschrieben, behandelte.

Dass dieser Körper eine Phenolhydroxylgruppe enthält, zeigt die Entstehung einer Acetylverbindung. Dieselbe

Tribromparavinylacetylphenol

$$C_6H_3Br\begin{cases}CHBr - CH_2Br\\OC_2H_3O\end{cases}$$

wurde durch Erwärmen von Acetylchlorid mit der vorhergehenden Verbindung erhalten. Beim Erkalten krystalli-

sirte diese Verbindung aus. Aus Alkohol umkrystallisirt stellte sie bei 94° schmelzende Nadeln dar. Die Analyse stimmte auf obige Formel $C_{10} H_9 B_3 O_2$

Analyse.

0.2157 gr. Substanz gaben
0.2352 .. Kohlensäure und
0.0396 .. Wasser.

Berechnet für $C_{10} H_9 Br_3 O_2$:			Gefunden:
C_{10}	120	29.92	29.74 %
H_9	9	2.24	2.04 ..
Br_3	240	59.85	—
O_2	32	7.99	—
	401	100.00.	

Da die Versuche zur Gewinnung einer Bibromparacumarsäure nur negative Resultate ergeben hatten, so wurden dieselben mit der Methylparacumarsäure wiederholt, in der Voraussetzung, dass die

Dibrommethylparacumarsäure

$$C_6 H_4 \begin{cases} CHBr - CHBr - COOH & (1) \\ OCH_3 & (4) \end{cases}$$

beständiger sei. Dies hat sich in der That bestätigt.

Werden gleiche Moleküle reiner bei 169° schmelzender Methylparacumarsäure und Brom (auf 1.1 Theil Säure 1 Theil Brom) in Chloroform gelöst, so entfärbt sich die Flüssigkeit. Das Lösungsmittel konnte nicht auf dem Wasserbade verdunstet werden, da eine Bromwasserstoffentwicklung die Zersetzung des Körpers anzeigte. Wurde dasselbe jedoch mit Hülfe eines Luftstromes abgeblasen, so wurden farblose Krystalle erhalten, die auf einem Filter gesammelt und mit Chloroform gewaschen wurden. Ihr Schmelzpunkt liegt beim raschen Erhitzen bei 149°, beim langsamen Erhitzen unter Zersetzung bei 168°. Die über conc. Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde einer Analyse unterworfen. Dieselbe zeigt, dass auch diese Säure nicht sehr beständig ist, da sie schon bei wenig erhöhter Temperatur leicht Bromwasserstoff abspaltet.

Analyse.

0,2823 gr. Substanz gaben
0,3734 gr. Kohlensäure und
0,0829 gr. Wasser; ferner lieferten
0,2383 gr. Substanz
0,2619 gr. Bromsilber.

Berechnet für $C_{10} H_{10} Br_2 O_3$:			Gefunden:
C_{10}	120	35,50	36,07 %
H_{10}	10	2,96	3,26 „
Br_2	160	47,34	46,77 „
O_3	48	14,20	— „
	338	100.00.	

Wie die Analyse zeigt, hat selbst bei der vorsichtigen Behandlung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur ein geringer Verlust an Bromwasserstoff stattgefunden.

Der Methyläther dieser Säure, der

Dibrommethylparacumarsäuremethyläther

$$C_6 H_1 \begin{matrix} CHBr - CHBr - COOCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$$

wurde unlängst von Valentini [1]) dargestellt, indem er den durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung der Methylparacumarsäure in Methylalkohol erhaltenen neutralen Aether in einer Lösung von Chloroform mit einem Molekül Brom versetzte. Er erhielt so den bei 118° schmelzenden Dibromäther.

Um auch dieses Derivat der Paracumarsäure mit dem entsprechenden der Naringeninsäure zu vergleichen, stellte ich durch Einwirkung von Brom (1,6 Theile) auf Methylnaringeninsäuremethyläther (1,92 Theile) in einer Lösung von Chloroform einen Dibrommethylnaringeninsäuremethyläther dar.

Er zeigte genau dieselben Eigenschaften, wie der von Valentini dargestellte Dibromäther, ist in Aether und Chloroform ziemlich löslich, kann aus beiden Lösungs-

[1]) Gazz. chim. ital. 16. 1886, 8,399.

mitteln umkrystallisirt werden und wird schon durch Wasser zersetzt. Der Schmelzpunkt liegt bei 118°

Eine Brombestimmung ergab die Identität der Substanz.

0,4262 gr. Substanz ergaben
0,4551 „ Bromsilber.

Berechnet für $C_{11} H_{12} Br_2 O_3$:	Gefunden:
Brom 45,45 %	45,44 %

Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf den Dibromäther konnte die Entstehung zweier Säuren nachgewiesen werden; die eine ist in heissem Wasser löslich und schmilzt bei 158—168°; die andere ist in heissem Alkohol löslich und schmilzt bei 127—132°. Beide krystallisiren in Nadeln. Einem Studium dieser beiden Säuren musste ich vorläufig entsagen, da dasselbe eine grössere Menge des Dibromäthers erforderte und mein Material ziemlich erschöpft war.

Eine merkwürdige Umwandlung erleidet die Dibrommethylparacumarsäure durch wässrige Kalilauge. Während die entsprechende Ortho-Verbindung Methylbromcumarinsäure und schliesslich Methylcumarilsäure unter Abspaltung von 1 resp. 2 Molekülen Bromwasserstoff liefert, wird hier ein Molekül Bromwasserstoff und 1 Molekül Kohlensäure abgespaltet, und es bildet sich ein

Bromparavinylanisol

$$C_6 H_4 \begin{cases} CH = CHBr \\ OCH_3 \end{cases}$$

Dasselbe stellt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 54,5° schmelzende Blättchen dar, die einen angenehmen Geruch und Geschmack nach Anis und Fenchel besitzen. Mit Wasserdämpfen ist das Produkt flüchtig und konnte somit direkt durch Erwärmen der Dibrommethylparacumarsäure mit 30 % Kalilauge unter gleichzeitigem Durchleiten eines Wasserdampfstromes erhalten werden. Schon im Kühler erstarrte das Oel zu Blättchen, die aus Alkohol umkrystallisirt, bei 54,5° schmolzen. Wurde

die alkoholische Mutterlauge eingedampft, so hinterblieb wenig eines flüchtigen Oeles, dessen geringe Menge zu einer Analyse nicht ausreichte. Auch das Filtrat der in der Vorlage gesammelten Flüssigkeit ergab, mit Aether ausgeschüttelt, nur Spuren eines Rückstandes. Als charakteristische Reaktion zeigt die Substanz beim Behandeln mit kalter conc. Schwefelsäure eine Rothfärbung.

Analyse.

0.2744 gr. über conc. Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben

0.5070 gr. Kohlensäure und 0,1168 gr. Wasser; ferner lieferten 0,1659 gr. Substanz 0,1463 gr AgBr.

Berechnet für $C_9 H_9 BrO$			Gefunden:
C_9	108	50,70	50,39 %
H_9	9	4.23	4,73 „
Br	80	37.56	37,53 „
O	16	7.51	—
	213	100,00	

Wirkt Brom im Ueberschuss auf eine Lösung von Methylparacumarsäure in Chloroform ein, so entsteht

Tribrommethylparacumarsäure

$$C_6 H_3 Br \begin{matrix} CHBr - CHBr - COOH \\ OCH_3 \end{matrix}$$

Dieselbe wird am besten dargestellt, indem man die Methylparacumarsäure mit Chloroform zu einem dünnen Brei verreibt, in einem Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, und so lange eine conc. Lösung von Brom in Chloroform zusetzt, bis die Flüssigkeit sich zu färben beginnt. Es ist alsdann eine vollständige Lösung eingetreten, und beim Erkalten scheidet sich die Tribromparacumarsäure in kleinen Krystallen ab, die mit Chloroform gewaschen werden. Aus Chloroform oder Aether umkrystallisirt, stellen sie bei 162° schmelzende Nadeln dar, die von Wasser und Alkohol zersetzt werden.

Analyse.

0.3416 gr. Substanz gaben
0.3590 „ Kohlensäure und
0.0865 „ Wasser;
0.3168 „ Substanz lieferten
0.4289 „ Bromsilber.

Berechnet für $C_{10}H_9Br_3O_3$:			Gefunden:
C_{10}	120	28.78	28.66 %
H_9	9	2.16	2.81 „
Br_3	240	57.55	57.61 „
O_3	48	11.51	—
	417	100.00	

Auch diese Säure lieferte, mit wässriger 30procentiger Kalilauge erwärmt, eine mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz, die jedoch nicht mehr den Geruch und den Geschmack nach Anis zeigte. Die Darstellung geschah ebenso, wie bei der Dibrommethylsäure angegeben wurde. Die im Kühler erstarrten Krystallblättchen schmolzen, aus Alcohol umkrystallisirt bei 75°.

Eine Brombestimmung ergab die Formel für ein

Bromparacetylenanisol

von der Zusammensetzung C_9H_7BrO.

Brombestimmung.

0,2208 gr. Substanz gaben
0.1969 „ Bromsilber

Berechnet für C_9H_7BrO:		Gefunden:
Brom	37,91 %	37,95 %

Es ist also durch die Einwirkung von Aetzkali ein Austritt von 1 Mol. Kohlensäure und 2 Mol. Bromwasserstoff erfolgt.

Die Formel obiger Verbindung entspricht der Konstitution

$$C_6H_2Br\begin{cases} C \equiv CH & (1) \\ OCH_3 & (4) \end{cases}$$

Als ein Acetylenderivat musste diese Verbindung mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung einen

Niederschlag bilden. Derselbe wurde in der That erhalten durch Lösen des Acetylenproduktes in Alkohol und Zusatz einer alkoholischen Kupferchlorürammoniaklösung, besitzt eine grünlichgelbe Farbe und verpufft beim Erhitzen schwach.

Zum Schlusse dieser Arbeit will ich noch kurz die Resultate derselben zusammenstellen.

1. Die von Will angeführte Identität der Naringeninsäure und der Paracumarsäure ist durch die Darstelung weiterer Derivate bestimmt erwiesen worden.

2. Die Methoden zur Gewinnung der Paracumarsäure wurden verbessert unter Berücksichtigung ihrer Ausbeuten. Als bequemste und billigste Darstellungsmethode der Paracumarsäure wurde die aus Aloë erkannt; jedoch ist diese Säure schwer zu reinigen. Die aus Paroxybenzaldehyd, nach der von mir veränderten Vorschrift, erhaltene Säure besitzt den Vorzug einer grösseren Reinheit, ist aber weit kostspieliger.

3. Die Einwirkung von Brom auf Paracumarsäure und Methylparacumarsäure, sowie deren Umsetzungen durch Aetzkali verlaufen folgendermassen:

Aus Paracumarsäure erzeugt Brom im Ueberschuss

Tribromparacumarsäure

$$C_6H_3Br\begin{cases}CHBr - CHBr - COOH\\OH\end{cases}$$

welche durch alkoholische Kalilauge

Tribromparavinylphenol

$$C_6H_3Br\begin{cases}CHBr - CH_2Br\\OH\end{cases}$$

liefert, dessen Acetylverbindung der Formel

$$C_6H_3Br\begin{cases}CHBr - CH_2Br\\OC_2H_3O\end{cases}$$

entspricht.

Durch Addition von Brom zur Methylparacumarsäure entsteht

Dibrommethylparacumarsäure

$$C_6H_4 \begin{cases} CHBr - CHBr - COOH \\ OCH_3 \end{cases}$$

deren Aether, der

Dibrommethylparacumarsäuremethyäther

$$C_6H_4 \begin{cases} CHBr - CHBr - COOCH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$$

durch Bromirung des Methylparacumarsäuremethyläthers entsteht.

Durch wässrige Kalilauge bildet sich aus der Säure

Bromparavinylanisol

$$C_6H_4 \begin{cases} CH = CHBr \\ OCH_3 \end{cases}$$

Brom im Ueberschuss auf Methylparacumarsäure erzeugt

Tribrommethylparacumarsäure

$$C_6H_3Br \begin{cases} CHBr - CHBr - COOH \\ OCH_3 \end{cases}$$

welche durch Kalilauge ein

Monobromparacetylenanisol

$$C_6H_3Br \begin{cases} CH \equiv CH \\ OCH_3 \end{cases}$$

liefert.

Vita.

Natus sum Georgius Otto Eigel, Rhenanus die XVI. mensis Junii anno huius saeculi LIX patre Thedoro, matre Theresia e gente Culino, quos vivos adhuc magnopere laetor. Fidei addictus sum catholicae. Rudimentis literarum imbutus inter realgymnasii Coloniensis discipulos receptus sum quam post octo annos reliqui ut pharmacopolae studiis me dederem. Auctumno a. h. s. LXXXIV Berolinum migravi et civibus almae matris Friedericae-Guilelmae adsriptus sum, ut in illustrissimi A. W. Hofmann laboratorio chemicis in exercitationibus versarer, quibus ad hoc tempus interfui. Docuerunt me viri ill: Christiani, du Bois-Reymond, Eichler (†) Garcke, Gabriel, Hofmann, Kossel, Pinner, Schotten, Tiemann, Tschirch, Vogel, W. Will. Quibus viris excellentissimis cum omnibus tum A. W. Hofmann et W. Will gratias quam maximas ago semperque habebo.